УДК 541.64:542.954:547.582

# ТЕРМОСТОЙКИЕ УГЛЕПЛАСТИКИ С МАТРИЦАМИ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА *БИС*-ФТАЛОНИТРИЛОВ И *БИС*-БЕНЗОНИТРИЛА

© 2020 г. И. А. Тимошкин<sup>1,\*</sup>, В. В. Алешкевич<sup>1</sup>, Е. С. Афанасьева<sup>1</sup>, Б. А. Булгаков<sup>1</sup>, А. В. Бабкин<sup>1</sup>, А. В. Кепман<sup>1</sup>, В. В. Авдеев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3, Россия

\*e-mail:timoshkin.ilia@gmail.com Поступила в редакцию 02.03.2020 г. После доработки 20.05.2020 г. Принята к публикации 26.06.2020 г.

Обсуждаются новые связующие на основе фталонитрилов, обеспечивающие технологичность на уровне эпоксидных смол, и полученные из них композиты. Усовершенствование параметров переработки связующих стало возможным благодаря открытию реактивных разбавителей на основе *бис*бензонитрилов. Введением данных сомономеров в состав связующих удалось добиться снижения вязкости расплава менее 100 мПа с при температуре 120°С, что позволяет получать углепластики современными вакуумными методами формования. Режимы отверждения композита были подобраны с целью получить максимальные показатели прочности при сжатии (852 МПа). Постотвержденные при 375°С углепластики сохраняли до 90% своих механических характеристик при 400°С ( $\tau_{12} = 60-80$  МПа). В работе также впервые продемонстрирована возможность получения препрегов из фталонитрильных связующих по расплавной технологии, получены образцы композитов из них методом горячего прессования. Углепластики продемонстрировали высокие значения кислородного индекса (>80%). Таким образом, были разработаны фталонитрильные связующие и препреги для неавтоклавных технологий получения угле- и стеклопластиков, пригодных для эксплуатации в условиях повышенных температур.

DOI: 10.31857/S2308114720020156

## **ВВЕДЕНИЕ**

Полимерные композиционные материалы находят все более широкое применение в различных отраслях промышленности в качестве альтернативы металлам и сплавам за счет их уникального сочетания характеристик. Высокая удельная прочность и анизотропия свойств композитов позволяют получать заданные эксплуатационные свойства при существенном снижении общей массы деталей по сравнению с металлическими [1]. Современные самолеты состоят из угле- и стеклопластиков более чем на 50%, и это значение только увеличивается с появлением новых технологий переработки полимеров и методов проектирования изделий из композитов. Последние тенденции показывают экономически оправланный интерес промышленности к возможности отказа от автоклавных технологий в пользу более современных инжекционных методов. Так, в конструкции передового российского самолета МС-21 используется композитное углепластиковое крыло длинной 25 метров, изготовленное методом вакуумной инфузии. В то же время самой востребованной технологией в автомобильной индустрии является пропитка в форме под давлением, которая в сочетании с микроволновым нагревом обеспечивает снижение времени изготовления композитной детали до 20 мин [2]. Для расширения области применения полимерных композитов требуется появление качественно новых материалов. Один из лимитирующих факторов развития полимерных композиционных материалов – достаточно низкая температура долговременной эксплуатации изделий из них. К настоящему моменту при высоких температурах используются бисмалеимидные [3, 4], пропаргил-эфирные [5-8], бензоксазиновые [9-12], цианатэфирные [13-15] и полиимидные [16, 17] связующие, но даже они обеспечивают рабочие температуры только в диапазоне 250-300°С.

Полимерные матрицы на основе фталонитрилов известны своей термической и термоокислительной стабильностью ( $T_g > 400$ °C,  $T_{5\%} > 500$ °C), но в то же время требуют сложных методов переработки для изготовления композитов. До недавнего времени единственным описанным способом переработки фталонитрилов оставалось получение препрегов по растворной технологии

175

[18-27]. Кроме того, препреги имели высокие температуры стеклования, из-за чего при комнатной температуре оставались хрупкими и не могли быть использованы для получения изделий сложной геометрии. Для решения данной проблемы многие научные группы долгое время пытаются разработать новые легкоплавкие мономеры [28-31]. Одним из подходов к решению этой проблемы стал синтез гибкоцепных олигомеров. Так, для олигомерных бис-фталонитрилов были достигнуты хорошие показатели вязкости при относительно низких температурах, но при этом происходило значительное снижения модуля Юнга полимера, полученного после их отверждения [28, 32]. В дальнейшем с появлением первых бисфталонитрильных мономеров, содержащих гибкие мостики, например фосфатный и силоксановый [33-38], удалось добиться подходящих технологических параметров для формования композитов современными высокоэффективными инжекционными методами [39, 40]. Описанные образцы углепластиков сохраняли до 70-80% своих механических характеристик при температуре 300°С. Однако для широкого применения фталонитрилов в промышленности текущих показателей все еще остается недостаточно.

Цель настоящей работы — разработать состав фталонитрильных связующих, пригодных для переработки в высокотермостойкие ПКМ безавтоклавными методами формования, для чего необходимо было понизить вязкость связующих, сохранив при этом высокие значения модулей упругости реактопластов.

В данной работе впервые показана возможность использования описанного нами ранее нового *бис*-бензонитрильного реактивного разбавителя [41] для улучшения технологических параметров фталонитрильных связующих. На основе этих составов были получены углепластики методом вакуумной инфузии при температуре пропитки 120°C. Также была опробована технология получения препрегов по безрастворной технологии, сформованы образцы угле- и стеклопластиков из них.

Полученные результаты могут быть широко использованы в высокотехнологичных отраслях промышленности, таких как авиация, космос, судостроение и другие. Разработанные связующие позволяют изготавливать изделия сложной формы, работающие при повышенных температурах, например лопатки компрессора низкого давления реактивных двигателей или обшивки сверхзвукового транспорта. В автомобильной промышленности фталонитрильные связующие могут применяться для производства композитной оснастки для формования высокотемпературных термопластов. Ввиду своих уникальных показателей негорючести, в судостроении фталонитрилы

можно использовать в качестве огнестойких защитных перегородок.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## Материалы и методы исследования

Все мономеры получали по описанным ранее методикам. 1-3бис-(3,4-дицианофенокси)бензол синтезировали в соответствии с известной методикой [42] с выходом 98%, бис-(3-(3,4-дицианофенокси)фенил)фенилфосфат – по метолике описанной в работе [34], а бис-(4-цианофенил) фенилфосфат - по методике [41]. 3,3'-(1,3-фенилен-бис-(окси))дианилин (АФБ) был приобретен в компании "SynAsia" и использован без дополнительных процедур. Кварцевую муку марки Сильвербонд 30 компании "Sibelco" использовали без дополнительной обработки. Армирующим наполнителем для изготовления углепластиков служила углеродная ткань марки 22502, плотностью 200 г/м<sup>2</sup>, плетения саржа 2  $\times$  2, волокно НТА-40 ЗК, производства Акционерного общества "ИНУМиТ". В процессе формования в качестве вспомогательных использовали материалы компании "Airtech".

Температуру стеклования неотвержденного связующего измеряли методом ДСК на оборудовании Netzsch DSC 204 Phoenix, скорость нагревания 10 град/мин. Полученные результаты обрабатывали для определения температуры стеклования неотвержденных связующих и изучения процесса отверждения. Вязкость связующих определяли на вискозиметре Брукфильда типа конус-плита согласно методике ГОСТ 25271-93 в диапазоне 50-250°С.

Термическую стабильность оценивали по результатам ТГА с помощью прибора "Netzsch TG 209 РЗ Tarsus", скорость нагревания 10 град/мин, в диапазоне температур 40-980°C, в потоке аргона или воздуха со скоростью 50 мл/мин. Температуру стеклования полимеров определяли динамомеханическим анализом согласно ГОСТ Р 56753-2015 (ИСО 6721-11:2012) на оборудовании "TA Instruments DMA Q800" в режиме трехточечного изгиба с частотой 1 Гц и амплитудой 40 мкм со скоростью нагревания 5 град/мин. Коэффициент линейного термического расширения определяли согласно ГОСТ 32618.2-2014 на приборе "NETZSCH ТМА 402". Механические испытания связующего и композитов проводили на испытательных машинах "Hounsfield H100KS, H5KS" и "Instron 5985". Результаты, полученные в данной работе, являются усредненным значением как минимум пяти испытаний. Испытания прочности на изгиб проводили по методике трехточечного изгиба в соответствии с ASTMD790 со скоростью движения индентора 1.28 мм/мин.

Испытания композитов на растяжение осуществляли в соответствии со стандартом ASTM D3039. При повышенной температуре испытания проводили в термической камере, обеспечивающей нагревание до 400°С. Значение предела прочности при сжатии углепластиков определяли согласно стандарту ASTM D6641. Метод состоит в кратковременном испытании образцов из ПКМ на сжатие с постоянной скоростью деформирования, при котором определяют предел прочности при сжатии σ<sub>сж</sub> как отношение максимальной нагрузки *F<sub>max</sub>* предшествующей разрушению образца, к начальной площади его поперечного сечения. Прочность при межслоевом сдвиге и сдвиге в плоскости измеряли в соответствии со стандартами ОСТ190199 и ASTMD3518 соответственно.

#### Изготовление связующего ФН-ЗМ

Связующие готовили по следующей методике: в реактор IKA MagicPlant объемом 2 л загружали 350 г мономера 1,3-бис-(3,4-дицианофенокси)бензола и включали нагрев до 180°С. Дожидались плавления вещества, после чего включали перемешивание, постепенно повышая скорость вращения до 120 об./мин. Когда первый мономер полностью расплавлялся, аккуратно вводили в расплав твердую смесь сомономеров (бис-(3-(3.4дицианофенокси)фенил)фенилфосфата, бис-(4цианофенил)фенилфосфата) в соотношении 2:1 (150 г) в измельченном состоянии и включали вакуумную линию для дегазации. После полного смешения доводили температуру до 180°С и перемешивали при этой температуре в течение 15-20 мин. Затем отключали нагрев и дожидались охлаждения до температуры 130°С при перемешивании 120 об./мин. Затем добавляли отвердитель м-АФБ (3,3'-(1,3-фенилен-бис-(окси))дианилин) в соотношении 10:100 к массе смеси мономеров, после чего перемешивали связующее в течение 20 мин при 130°С.

При изготовлении связующего для препрега после гомогенизации смеси в расплав порционно вносили кварцевую муку при перемешивании. После каждой итерации внесения дожидались распределения муки в объеме плава и выхода смеси на заданный температурный режим в 130°С. Когда вся мука была добавлена, включали вакуум и скорость перемешивания увеличивали до 180 об./мин. Перемешивание вели в течение 20 мин. Затем останавливали перемешивание и выливали расплав в металлическую форму. После остывания связующего получали монолитную стеклообразную массу темно-зеленого цвета.

#### Отверждение

Для отверждения смесь мономеров и отвердителя помещали в стеклянную виалу, расплавляли, дегазировали при 120–180°С. Виалу присоединяли к вакуумному насосу через силиконовый шланг. После того как визуально компоненты расплавились, виалу вынимали из нагревательного прибора и встряхивали, не отсоединяя от вакуумного шланга. Затем температуру поднимали до 180°С со скоростью 2 град/мин и отверждали в течение 6 ч. После этого производили постотверждение по одному из двух режимов: 1) нагревание 10 град/ч до 330°С, выдержка в течение 8 ч, охлаждение не быстрее 5 град/мин до 60°С; 2) нагревание 10 град/ч до 375°С, выдержка в течение 8 ч, охлаждение не быстрее 5 град/мин до 60°С.

Образцы для механических испытаний изготавливали по следующей методике: связующее (500 г) помещали в стеклянный реактор, расплавляли, дегазировали при перемешивании со скоростью 200 об./мин под вакуумом (<10 мм рт. ст.) при 120°С в течение 15 мин. Затем расплав переливали в металлическую форму и помещали в печь с равномерной циркуляцией воздушных потоков и отверждали в течение 6 ч при температуре 180°С. После этого металлическую форму разбирали и отвержденное связующее разделяли на две части — одну часть использовали для изучения, вторую постотверждали при 330 или 375°С в соответствии с описанным ранее режимом.

#### Вакуумная инфузия

Для получения композитов методом вакуумной инфузии использовали стальную пластину с габаритами 500 × 700 × 4 мм, обработанную антиадгезионным составом. Схема сборки представлена на рис. 1. По периметру пластины приклеивали герметизирующий жгут. Для подачи связующего и откачки воздуха устанавливали две силиконовые трубки на противоположных концах пластины. Со стороны трубки подачи связуюшего укладывали 10 слоев углеродной ткани и оборачивали их в жертвенную ткань. Сверху укладывали распределяющую сетку для связующего. Затем к герметизирующему жгуту приклеивали полиимидную вакуумную пленку, рассчитанную на высокие температуры. После этого собранный вакуумный пакет помещали в печь, подключали к вакуумному насосу, обеспечивающему откачку воздуха на уровне не менее 2 мм рт. ст., и нагревали до температуры 120°С. После достижения вакуума менее 10 мм. рт. ст. внутри вакуумного пакета проводили процесс инфузии предварительно отдегазированным фталонитрильным связующим через трубку подачи. Через 10-15 мин после выхода связующего из трубки откачки воздуха подачу перекрывали. Затем дожидались возможности перекрытия вакуумной линии по образовавшемуся внутри трубки связующему. После перекрытия обеих трубок температуру в печи поднимали до 180°C со скоростью 1 град/мин и выдерживали в течение 8 ч. Далее вакуумный па-

## ТЕРМОСТОЙКИЕ УГЛЕПЛАСТИКИ



Рис. 1. Схема процесса вакуумной инфузии. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

кет разбирали и отвержденные образцы дополнительно постотверждали при 330 или 375°С согласно режимам, описанным выше для связующих.

#### Изготовление препрега и его формование

Для получения препрега связующее наносили на углеродную или стеклянную ткань размером 30 × 30 см и равномерно распределяли по поверхности при помощи горячего утюга. Затем листы препрега размером  $300 \times 300 (\pm 3)$  мм (10 слоев для углеродной ткани, 8 слоев для стеклянной) укладывали на стальной оснастке внутри силиконовой рамки  $300 \times 300 \times 5$  мм так, чтобы слой нанесенного связующего на каждом из слоев находился сверху. Поверх листы препрега накрывали сухим слоем ткани, который затем заполнялся излишками связующего, и стальной пластиной (цулагой) размером  $300 \times 300 \times 2$  мм, необходимой для создания гладкой поверхности образца. Поверх выкладывали дренажный материал марки Ниалон® ИП 340 А размером 450 × 550 мм для облегчения откачки воздуха. Вокруг оснастки собирали вакуумный пакет: на расстоянии 150 ± 5 мм от уложенных слоев препрега с помощью герметизирующего жгута закрепляли вакуумную пленку, с одной стороны пакета закрепляли силиконовую трубку для откачки воздуха. При помощи пластинчато-роторного насоса внутри пакета создавали вакуум <1 мм рт. ст. Схема выкладки препрега представлена на рис. 2.

Собранный таким образом вакуумный пакет помещали в пресс и нагревали до температуры

140°С со скоростью 2 град/мин. Затем прикладывали давление 8.75 бар и поднимали температуру до 180°С с той же скоростью. Когда температура достигала 180°С, давление поднимали до 20 бар и выдерживали образец при этих условиях в течение 6 ч. После композит охлаждали со скоростью не более 5 град/мин и разбирали форму. Образец постотверждали без дополнительной оснастки при температуре 330°С в течение 8 ч.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее мы докладывали о синтезе легкоплавких фталонитрильных мономерах, содержащих мостиковую фосфатную группу. Полученные из них реактопласты демонстрировали повышенную термоокислительную стабильность по сравнению с другими фталонитрилами [34]. Мономер 1 был выбран как наиболее подходящий для дальнейшего использования, поскольку имеет наименьшую среди других фосфатов температуру стеклования в неотвержденном состоянии  $T_{g} = 22^{\circ}$ С.

В предыдущей работе мы использовали различные комбинации фталонитрильных мономеров 1, 2 и пропаргилсодержащий реактивный разбавитель [39, 43]. По результатам работы нами было выявлено, что при содержании мономера 1 менее 50% в смеси наблюдалась непроизвольная кристаллизация связующего, вызывающая невозможность его переработки. В данной работе помимо мономеров 1 и 2 было предложено использовать *бис*-бензонитрильный мономер 3 в качестве реактивного разбавителя [41] при создании

Nº 2

2020



Рис. 2. Схема сборки пакета для прессования препрега.

связующего ФН-3М. При этом стоит отметить, что ранее была установлена устойчивость фосфатов 1 и 3 к гидролизу [44, 45]. В качестве отвердителя к смеси мономеров добавляли диамин 4 (АФБ). Ниже приведена структура мономеров, входящих в состав связующего ФН-3М.



Связующее ФН-3М было исследовано методом ДСК для определения температуры стеклования и параметров отверждения связующего (рис. 3). Связующее ФН-3М является аморфным веществом с температурой стеклования 21°С. Пик отверждения связующего наблюдается при температуре 250°С, а энтальпия полимеризации составляет 166 Дж/г, что позволяет использовать его для переработки.

В ходе изучения технологических параметров связующего были получены профили вязкости связующих (рис. 4). Согласно данным вискозиметрии, связующее ФН-3М демонстрирует вязкость ниже 1000 мПа с уже при 100°С (рис. 3). При температурах выше 150°С наблюдается выход на плато с вязкостью 30 мПа с. Известно, что максимальная вязкость связующего, позволяющая проводить вакуумную инфузию, составляет 300 мПа с; эти значения достигаются уже при 120°С. Для оценки возможности переработки связующего в композит были проведены изотермические измерения вязкости при различных температурах. Так, связующее ФН-3М обладает необходимыми технологическими параметрами (время жизни более 24 ч) уже при температуре 120°С, в то время как составы, разработанные в предыдущих работах [39], могли быть инфузированы только при температурах выше 150°С. При этом отверждение состава происходит в течение 30-40 мин при температурах 190-200°С (рис. 5). Таким образом, связующее ФН-3М подходит для получения композитов инжекционными методами без использования дополнительных высокотемпературных вспомогательных материалов.

Отверждение образца связующего ФН-3М проводили по двухступенчатому режиму, описан-



Рис. 3. Кривая ДСК связующего ФН-3М.



Рис. 4. Профиль вязкости связующего ФН-3М.

ному в Экспериментальной части. Начальное отверждение проводили при температуре 180°С с последующим определением температуры стеклования. Полученные результаты показали, что при отверждении в течение 3 ч при температуре 180°С связующее имеет  $T_g = 167$ °С (согласно ДМА), а после 6 ч температура стеклования  $T_g = 198$ °С. Таким образом, после 6 ч отверждения температура стеклования температура отверждения, что означает возможность постот-

верждения композитов в свободном виде (без формообразующей оснастки). Постотверждение проводили по двум режимам — нагревание со скоростью не более 10 град/мин до температуры 330 или 375°С с выдержкой в течение 8 ч.

Температура стеклования образца, постотвержденного при 330°С, была определена методом ДМА и составила 347°С (табл. 1). Для образца, постотвержденного при 375°С, на кривой ДМА не

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия С том 62 № 2 2020



Рис. 5. Изотермы вязкости связующего ФН-3М.

наблюдалось расстекловывания вплоть до 450° за счет увеличения степени сшивки полимера (рис. 6).

Кроме того, этим же можно объяснить увеличение модуля упругости при проведении постотверждения при более высокой температуре. Динамический модуль упругости углепластика, полученного при 375°С, сохраняет значение выше 1 ГПа при температуре 450°С. Коэффициент линейного термического расширения (**КЛТР**) полученных полимеров уменьшается с увеличением температуры постотверждения и располагается в диапазоне (39–63)  $\times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>. При этом значения КЛТР для реактопласта, полученного при 375°С, являются рекордно низкими для ненаполненных полимеров.

Свойства отвержденных связующих также оценивали по данным механических испытаний (табл. 1). Из полученных результатов следует, что механические характеристики матрицы, отвержденной при 375°С, значительно ниже, чем для матрицы, отвержденной при 330°С. Это связано с сильной усадкой при высоких температурах, которая приводит к возникновению сильных внутренних напряжений в полимерной структуре, возникающих при охлаждении образца после формования. Данное предположение подтверждалось ранее при получении углепластиков, демонстрировавших увеличение механической прочности при повышении температуры [39]. Как видно из значений плотностей реактопластов, полученных при различных температурах, объемная усадка после отверждения при 330°C составила 0.6%, тогда как реакции сшивки, протекающие в диапазоне 330–375°C, приводят к усадке на 5.3%.

## Физико-химические и механические свойства ПКМ, полученных методом вакуумной инфузии

Пропитку армирующего наполнителя фталонитрильным связующим проводили в программируемой печи в течение 15 мин, подробно процедура описана в Экспериментальной части. Содержание связующего в углепластиках составляло от 35 до 37%.

Механические характеристики композитов представлены в табл. 2. Ошибка измерений не превышает 10%. Из полученных результатов сле-

Условия отверждения	T <sub>g</sub> , °C	Прочность при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Прочность при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа	КЛТР (10 <sup>-6</sup> ), К <sup>-1</sup>	Плотность, г/см <sup>3</sup>
6 ч, 180°С	198	59	4.2	104	4.6	63	1.316
8 ч, 330°С	347	43	4.8	95	5.1	50	1.324
8 ч, 375°С	>450	34	5.1	55	4.9	39	1.386

Таблица 1. Термические и механические характеристики связующего ФН-3М



Рис. 6. Кривые ДМА связующего ФН-3М, отвержденного при различных температурах.

дует, что образцы, отвержденные при температуре 330°С, имеют более высокие механические показатели, чем образцы, отвержденные при 375°С. Как упоминалось ранее при обсуждении механических свойств связующих, это связано с сильной усадкой после отверждения при 375°С, что приводит к возникновению трещин в толщине ламината. Данный факт подтверждается также РЭМизображениями (рис. 7). Как видно, поверхность шлифа углепластика, отвержденного при 330°С, не содержит трещин и пор, тогда как отверждение при 375°С способствует образованию трещин в поперечном к укладке волокон направлении. Такая картина характерна для релаксации напряжений в матрице, вызванных усадкой [46].

## ПКМ, полученные формованием препрегов

Связующее ФН-3М в неотвержденном виде имеет  $T_g = 21^{\circ}$ С (рис. 3), что позволяет ему оста-

ваться пластичным при температурах выше  $25^{\circ}$ С и использовать его для изготовления препрега. Так как для формования препрега не важна текучесть связующего, для снижения внутренних напряжений, возникающих в реактопласте после отверждения, в состав связующего была введена кварцевая мука в соотношении 10:4. Полученную светло-зеленую пасту ФН-ЗМП использовали для изготовления препрега. Ее наносили в необходимом количестве на армирующий наполнитель (углеродную или стеклянную ткань) и равномерно распределяли при помощи горячего утюга.

Первоначально формование препрега производили под вакуумом, однако образцы ПКМ, полученные данным методом, демонстрировали низкие механические характеристики — прочность углепластика при растяжении не превышала 570 МПа. Было сделано предположение, что не происходит полной пропитки волокна матрицей.

			Вакуумная инфузия		Горячее прессование препрега		Вакуумная инфузия,
Характеристика		Стандарт		1.	угл. ткань	стекл. ткань	связующее PN-3 [39]
			8 ч, 330°С	8 ч, 375°С	8 ч, 330°С	8 ч, 330°С	8 ч, 375°С
Растяжение	<b>σ</b> <sup>+</sup> <sub>11</sub> , МПа	ASTM D3039	834	685	612	296	669
	<i>Е</i> , ГПа	ASTM D3039	60	61	56	31	—
Сжатие	σ <sub>11</sub> , МПа	ASTM D6641	852	538	548	492	429
	<i>Е</i> , ГПа	ASTM D3039	67	60	54	29	_
Межслоевой сдвиг	$\tau_{13}$ , МПа	ASTM D2344	53	44	41	53	37
Сдвиг в плоскости	$\tau_{12}$ , МПа	ASTM D3579	106	75	100	137	78
	Е, ГПа	ASTM D3579	6.0	5.7	6.3	7.5	_

Таблица 2. Механические свойства ПКМ, испытанные при 25°С



Рис. 7. РЭМ изображения отвержденного при 330 и 375°С связующего ФН-3М.

В связи с этим дальнейшее формование производили в термопрессе, прикладывая давление 10 бар. Массовая доля матрицы в ПКМ для углепластика толщиной 10 слоев составляет 36% и стеклопластика толщиной 8 слоев -40%.

Из данных, представленных в табл. 3, можно заключить, что композиты со связующим ФН-ЗМП, наполненные кварцевой мукой, обладают более низкими механическими свойства, чем полученные вакуумной инфузией. В то же время значения прочности при межслоевом сдвиге для образцов, полученных вакуумным прессованием стеклянного препрега, были самые высокие среди изученных образцов.

Для проверки распределения дисперсной фазы в объеме образцов ПКМ были получены микрофотографии РЭМ (рис. 8). Видно, что частицы равномерно располагаются между слоями армирующего наполнителя без наличия каких бы то ни было кластеров. При этом можно наблюдать пустоты рядом с частицами наполнителя, образующиеся, по всей видимости, из-за недостатка полимерной матрицы, которая при прессовании пропитывает волокно. Этой причиной, вероятно, и объясняется более низкая прочность ПКМ, полученных из препрега, по сравнению с ПКМ, полученных методом вакуумной инфузии. Неожиданно высокие значение прочности при межслоевом сдвиге показывают образцы, полученные из стеклянного препрега. По всей видимости, часть напряжений, возникающих при охлаждении связующего после отверждения, снимается за счет уменьшения объема самого волокна, тогда как объем углеродного волокна практически не меняется в таких условиях. Кроме того, адгезия связующего к стеклу может быть выше за счет образования водородных связей между гидроксилами с поверхности стекла и фосфатными группами в связующем.

#### *Механические свойства ПКМ при повышенных температурах*

С целью оценить сохранение механических свойств полученных ПКМ при повышенных температурах были измерены значения прочности композитов при межслоевом сдвиге в интервале 300–350°С. Результаты испытаний приведены в табл. 3. Как было показано раньше для углепла-

Таблица З. П	Ірочность межслоевого сдв	ига для образцов ПКІ	М, полученных разным	ии методами формования
	<b>1</b>	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		

<i>T</i> , °C	Вакуумная инфузия		Угл. препрег, вакуумное формование	Угл. препрег, горячее прессование	Стекл. препрег, горячее прессование
	8 ч, 330°С	8 ч, 375°С	8 ч, 330°С	8ч, 330°C	8 ч, 330°С
25	53	44	41	41	47
300	50	43	35	41	38
350	46	41	31	33	28
400	_	38	21	26	—

183



Рис. 8. Микрофотография образца углепластика (справа) и стеклопластика (слева) с наполненной матрицей ФН-ЗМП.

стиков, полученных вакуумной инфузией, увеличение температуры постотверждения приводит к снижению механических характеристик ПКМ. В то же время прочность при межслоевом сдвиге, полученная для образца, отвержденного при 375°С,  $\tau_{13}(400°С) = 38$  МПа составила 86% от начального значения  $\tau_{13}(25^{\circ}C) = 44$  МПа. Образцы, полученные методом вакуумной инфузии, продемонстрировали не только более высокие механические свойства, чем ПКМ, полученные из препрегов (табл. 2), но и показали лучшее сохранение свойств при повышенных температурах. При этом композит из препрега, отформованный в термопрессе, демонстрирует механические характеристики выше, чем полученный вакуумным формованием. Падение механических свойств стеклопластика при повышенных температурах объясняется размягчением стеклянных волокон при нагревании. Таким образом, для высокотемпературных применений лучше подходят углепластики, полученные методом вакуумной инфузии, но для эксплуатации изделий из ПКМ при температурах выше 350°С необходимо проводить постотверждение при температуре 375°С.

## Горючесть

Образцы отвержденной матрицы и композита были также испытаны в соответствии с ГОСТ– 21793-76. Оба материала показали высокие значения кислородного индекса по сравнению с другими известными материалами. Для связующего кислородный индекс оказался равен 63%, для композита — более 80. Дальнейшее увеличение концентрации кислорода в процессе эксперимента было остановлено по соображениям безопасности. Кроме того, данные значения являются самыми высокими среди других полимерных

цы, из применяемых полимерных матриц – полиимид PMR-15 в сравнительном эксперименте не продемонстрировала способность сохранять целостность композита. не-Іри ЗАКЛЮЧЕНИЕ ха- Применение нового реактивного разбавителя на основе сомономера *бис*-бензонитрила позво-

матриц. Отдельно стоит отметить, что после ис-

пытаний на огнестойкость образцы ПКМ на ос-

нове связующего ФН-3М продемонстрировали

отсутствие расслоений и сохранение монолитно-

сти ламината (рис. 9), что является уникальным

случаем для композитов. Наиболее термостойкая

на основе сомономера *бис*-бензонитрила позволило получить связующее ФН-3М с уникальными технологическими параметрами, пригодными для получения композитов современными экономически эффективными инжекционными методами. Отвержденное связующее ФН-3М демонстрирует уникальное сочетание механических и термических свойств и открывает тем самым широкие возможности его применения в различных отраслях промышленности. Управляя температурой постотверждения связующего можно задавать свойства не только реактопласта, но и композиционных материалов. Впервые была показана возможность получения фталонитрильных препрегов по безрастворной технологии и формовании из них ПКМ.

Композиты, полученные методом вакуумной инфузии, сохраняют до 90% прочности при температуре 400°С, а также имеют уникальные показатели огнестойкости благодаря использованию фосфорсодержащих мономеров в смеси. Таким образом, сочетание характеристик полученных образцов ПКМ позволяет сделать вывод о возможности замены не только алюминиевых, но и

2020

№ 2



Рис. 9. Фотографии композитов на основе полиимида PMR-15 (слева) и фталонитрила ФН-3М (справа) после температурной обработки.

титановых сплавов на композит при создании деталей, эксплуатируемых при повышенных температурах.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственный контракт № 14.607.21.0204. Идентификатор контракта RFMEFI60718X0204).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Кива Д.С.* // Авиационно-космическая техника и технология. 2014. V. 6. № 113. Р. 5.
- McHugh J., Grasse F. // Proc. of the Thermosetting Resins 2018 Conf. Berlin, 2018. P. 117.
- 3. Evsyukov S.E., Pohlmann T., Stenzenberger H.D. // Polym. Adv. Technol. 2015. V. 26. № 6. P. 574.
- Babkin A.V., Erdni-Goryaev E.M., Solopchenko A.V., Kepman A.V., Avdeev V.V. // Polym. Adv. Technol. 2016. V. 27. № 6. P. 774.
- Kalugin D., Borisova O., Zaremski M., Garina E., Kolesov D., Bulgakov B., Avdeev V. // Eur. Polym. J. 2014. V. 60. P. 213.
- 6. Nechausov S.S., Bulgakov B.A., Solopchenko A.V., Serdan A.A., Kalugin D.I., Lyalin A., Kepman A.V., Malakho A.P. // J. Polym. Res. 2016. V. 23. № 6.
- Bulgakov B., Babkin A., Makarenko I., Tikhonov N., Kalugin D., Kepman A., Malakho A., Avdeev V. // Eur. Polym. J. 2015. V. 73. P. 247.
- *Dirlikov S.K.* // High Perform. Polym. 1990. V. 2. № 1. P. 67.
- Xu M., Hu J., Zou X., Liu M., Dong S., Zou Y., Liu X. // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 129. № 5. P. 2629.
- 10. Chernykh A., Liu J., Ishida H. // Polymer (Guildf). 2006. V. 47. № 22. P. 7664.
- Комагоркина А.В., Орлов А.В., Сиротин И.С., Сарычев И.С. // Успехи химии и хим. технологии. 2017. Т. 31. № 11. С. 52.

- Sirotin I.S., Sarychev I.A., Vorobyeva V.V., Kuzmich A.A., Bornosuz N.V., Onuchin D.V., Gorbunova I.Y., Kireev V.V. // Polymers (Basel). 2020. V. 12. № 6. P. 1225.
- 13. Laskoski M., Dominguez D.D., Keller T.M. // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. № 16. P. 1611.
- Hamerton I. Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 2012.
- 15. Uhlig C., Bauer M., Bauer J., Kahle O., Taylor A.C., Kinloch A.J. // React. Funct. Polym. 2018. V. 129. P. 2.
- 16. Lubowitz H.R., Sheppard C.H. Pat. US5116935 USA. 1992.
- 17. Stenzenberger H.D. // High Performance Polymers. 1994. P. 165.
- Sastri S.B., Armistead J.P., Keller T.M. // Polym. Compos. 1996. V. 17. № 6.
- 19. Zong L., Liu C., Zhang S., Wang J., Jian X. // Polymer (Guildf). 2015. V. 77. P. 177.
- 20. *Luo Y., Xu M., Pan H., Jia K., Liu X. //* Polym. Eng. Sci. 2016. V. 56. № 2. P. 150.
- 21. *Dominguez D.D., Jones H.N., Keller T.M.* // Polym. Compos. 2004. V. 25. № 5. P. 554.
- 22. Derradji M., Ramdani N., Zhang T., Wang J., Feng T., Wang H., Liu W. // Mater. Des. 2015. V. 71. P. 48–55.
- 23. *Ren D., Li K., Chen L., Chen S., Han M., Xu M., Liu X. //* Compos. B. 2019. V. 177. P. 107419.
- Wang G., Han Y., Guo Y., Wang S., Sun J., Zhou H., Zhao T. // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. № 23. P. 9921.
- 25. *Yang X., Li K., Xu M., Liu X.* // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2018. V. 170. № 4. P. 042012.
- Sun B.-G., Lei Q., Guo Y., Shi H.-Q., Sun J.-B., Yang K.-X., Zhou H., Li Y.-Q., Hu N., Wang H., Fu S.-Y. // Compos. B. 2019. V. 166. P. 681.
- 27. Derradji M., Zegaoui A., Medjahed A., Liu W., Henniche A. // Polym. Compos. 2020. V. 41. № 1. P. 134.
- 28. *Dominguez D.D., Keller T.M.* // High Perform. Polym. 2006. V. 18. № 3. P. 283.

- Laskoski M., Clarke J.S., Neal A., Ricks-Laskoski H.L., Hervey W.J., Keller T.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2016. V. 54. № 11. P. 1639.
- 30. *Zhang Z., Li Z., Zhou H., Lin X., Zhao T., Zhang M., Xu C.* // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. № 20.
- 31. Han Y., Tang D., Wang G., Guo Y., Zhou H., Qiu W., Zhao T. // Eur. Polym. J. 2019. V. 111. P. 104.
- Laskoski M., Neal A., Keller T.M., Dominguez D.D., Klug C.A., Saab A.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2014. V. 52. № 12. P. 1662.
- 33. Babkin A.V., Zodbinov E.B., Bulgakov B.A., Kepman A.V., Avdeev V.V. // Eur. Polym. J. 2015. V. 66. P. 452.
- Bulgakov B.A., Babkin A.V., Dzhevakov P.B., Bogolyubov A.A., Sulimov A.V., Kepman A.V., Kolyagin Yu.G., Guseva D.V., Rudyak V.Yu., Chertovich A.V. // Eur. Polym. J. 2016. V. 84. P. 205.
- Babkin A.V., Bulgakov B.A., Kepman A.V., Zodbinov E.B., Avdeev V.V. // Polymer Science B. 2016. V. 58. № 3. P. 298.
- Булгаков Б.А., Бабкин А.В., Боголюбов А.А., Афанасьева Е.С., Кепман А.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2016. V. 1. С. 287.
- Dzhevakov P.B., Korotkov R.F., Bulgakov B.A., Babkin A.V., Kepman A.V., Avdeev V.V. // Mendeleev Commun. 2016. V. 26. № 6.

- Yakovlev M.V., Morozov O.S., Afanaseva E.S., Bulgakov B.A., Babkin A.V., Kepman A.V. // React. Funct. Polym. 2020. V. 146. P. 104409.
- Bulgakov B.A., Sulimov A.V., Babkin A.V., Timoshkin I.A., Solopchenko A.V., Kepman A.V., Avdeev V.V. // J. Compos. Mater. 2017. V. 51. № 30. P. 4157.
- 40. Bulgakov B.A., Belsky K.S., Nechausov S.S., Afanaseva E.S., Babkin A.V., Kepman A.V., Avdeev V.V. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. № 1. P. 44.
- 41. Terekhov V.E., Aleshkevich V.V., Afanaseva E.S., Nechausov S.S., Babkin A.V., Bulgakov B.A., Kepman A.V., Avdeev V.V. // React. Funct. Polym. 2019. V. 139. P. 34.
- 42. *Keller T.M., Dominguez D.D.* // Polymer (Guildf). 2005. V. 46. № 13. P. 4614.
- Bulgakov B.A., Sulimov A.V., Babkin A.V., Kepman A.V., Malakho A.P., Avdeev V.V. // J. Appl. Polym. Sci. 2017. № 133. P. 44786.
- 44. Belsky K.S., Sulimov A.V., Bulgakov B.A., Babkin A.V., Kepman A.V. // Data Br. 2017. V. 13. P. 10.
- 45. Terekhov V.E., Aleshkevich V.V., Afanaseva E.S., Nechausov S.S., Babkin A.V., Bulgakov B.A., Kepman A.V., Avdeev V.V. // Data Br. 2020. V. 28. P. 104858.
- 46. ASM International. Handbook Committee / Ed. by *D.B. Miracle, S.L. Donaldson* 2001. ASM Handbook. V. 21.